

	JP2000015066 <small>Biblio</small>
	<b>HUMIDIFICATION MEMBRANE</b>
	Patent Number: JP2000015066
	Publication date: 2000-01-18
	Inventor(s): KOSEKI TAKAYOSHI; ISHIBASHI YUZURU
	Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD
	Requested Patent: <input type="checkbox"/> JP2000015066 (JP00015066)
	Application Number: JP19980190756 19980706
	Priority Number(s):
IPC Classification: B01D71/34	
EC Classification:	
Equivalents:	
<b>Abstract</b>	
<p>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a humidification membrane for a humidifier, particularly the one capable of being used for a humidifier for a solid polymer fuel cell.</p> <p>SOLUTION: This humidification membrane is made of a vinylidene fluoride resin or of a porous film having a mean flow rate micropore diameter of 0.1-1 <math>\mu</math>m, a maximum pore diameter of 0.1-3 <math>\mu</math>m, a porosity of 40-90% and a film thickness of 50-1000 <math>\mu</math>m. This humidification membrane does not permit water to bleed to a gas side as droplets and has an excellent humidification performance and allows to reduce size of the humidifier. Thus, this humidification membrane can be used in humidifier applications wherein reduction in size is desired such as a humidifier for a solid polymer fuel cell and the like.</p>	
Data supplied from the esp@cenet database - I2	

BEST AVAILABLE COPY

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 5868-027  
SERIAL NUMBER: To be assigned  
REFERENCE: AC

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-15066

(P2000-15066A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 D 71/34		B 0 1 D 71/34	4 D 0 0 6
// H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	K 5 H 0 2 6
8/10		8/10	5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-190756	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年7月6日 (1998.7.6)	(72) 発明者	小関 貴義 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	石橋 譲 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		Fターム (参考)	4D006 GA28 MA01 MA22 MA24 MA31 WC28 WC29 PC01 5H026 AA06 CX04 EE19 HH03 HH04 HH05 5H027 AA06

(54) 【発明の名称】 加湿用膜

(57) 【要約】

【課題】 加湿器用の加湿膜、特に、固体高分子型燃料電池用の加湿器に使用し得る加湿膜を提供する。

【解決手段】 フッ化ビニリデン系樹脂からなり、平均流量細孔径が0.1~1  $\mu$ m、最大孔径が0.1~3  $\mu$ mであり、空孔率が40~90%、膜厚が50~100  $\mu$ mである多孔膜からなることを特徴とする加湿膜。本加湿膜は、水が気体側に液滴として滲み出すことがなく、かつ、加湿性能に優れており、加湿装置を小型化することができる。これによって、特に、固体高分子型燃料電池用の加湿器等、小型化が望まれる加湿器用途において好適に使用し得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化ビニリデン系樹脂からなり、平均流量細孔径が0.1～1 $\mu$ m、最大孔径が0.1～3 $\mu$ mであり、空孔率が40～90%、膜厚が50～1000 $\mu$ mである多孔膜からなることを特徴とする加湿用膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加湿器用の膜、特に、固体高分子型燃料電池用の加湿器に使用し得る膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、エアコン等に用いることができる加湿器として、水と空気を膜を介して隔絶し、膜中を水蒸気を透過させることによって空気を加湿する方法が知られている。このための加湿用膜として、高分子材料あるいはセラミック材料からなる疎水性多孔質膜を用いることが、特開昭61-27434号公報や特開昭61-240045号公報などに開示されている。特に、特開昭61-240045号公報では、平均孔径が0.1～10 $\mu$ mである疎水性高分子多孔膜が好ましいことが開示されている。しかしながら、この場合には、継続的に使用していると水が空気側面にしみ出してきてしまう問題があった。

【0003】 この問題を解決する方法として、特開平7-174373号公報には、疎水性高分子多孔膜と無孔質高分子多孔膜とを張り合わせた膜を用いることが開示されている。また、特開平9-156007号公報では、多孔性高分子基材膜の骨格がテトラフルオロエチレン系共重合体で被覆され、平均孔径が0.1～1 $\mu$ m、空孔率が60～90%である連続気孔型多孔膜を用いることが提案されている。

【0004】 一方、固体高分子型燃料電池は、一般的に水素イオン伝導性の固体高分子を白金触媒を担持したカーボン電極で挟み込んで構成される発電素子、すなわち固体高分子電解質膜-電極接合体及び各電極面にそれぞれの発電素子を両側から支持するガス分離膜部材とを積層した構造を有する。その固体高分子電解質膜が乾燥すると、イオン電導度が低下するとともに、膜と電極との接合不良を起して出力の急激な低下を来すため、供給ガスの加湿を行うことが必要とされる。この電池は、電気自動車等移動体用としての用途が期待されており、装置の小型化が望まれており、より加湿性能が高く小型化できる加湿器の開発が望まれていた。この加湿器用の膜として、テトラフルオロエチレン樹脂からなる多孔膜を用いることが特開平3-269958号公報に開示されている。また、中空糸状多孔膜を用いることによって単位体積あたりの透過面積を大きくし、加湿性能を高めることが、特開平8-273687号公報や特開平8-315838号公報に開示されている。

【0005】 しかしながら、特開平7-174373号公報や特開平9-156007号公報に開示された加湿用膜では加湿性能が十分でないという問題点を有していた。また、特開平3-269958号公報や特開平8-273687号公報、及び、特開平8-315838号公報に記載された加湿用膜では、長時間水と膜が接触していると気体側の膜面に水がしみ出て液滴が生成するという不都合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、水が気体側に液滴としてしみ出すことがなく、かつ、加湿性能が優れた加湿用膜を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の従来技術の問題点に鑑み、組成や構造の異なる有機高分子製の多孔膜を検討したところ、特定の組成及び構造の多孔膜が、水のしみ出しがなく優れた加湿性能を有することを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、

(1) フッ化ビニリデン系樹脂からなり、平均流量細孔径が0.1～1 $\mu$ m、最大孔径が0.1～3 $\mu$ mであり、空孔率が40～90%、膜厚が50～1000 $\mu$ mである多孔膜からなることを特徴とする加湿用膜、

(2) 少なくとも98wt%がフッ化ビニリデン単位で構成されているフッ化ビニリデン系樹脂からなる上記

(1) 記載の加湿用膜、(3) 最大孔径に対する平均流量細孔径の比が1.0～3.0である上記(1) 記載の加湿用膜、(4) 多孔膜が中空糸膜状である上記(1) 記載の加湿用膜、(5) 多孔膜が内径0.3～5.0mmの中空糸膜である上記(4) 記載の加湿用膜、(6) 固体高分子型燃料電池用の加湿器に上記(1) の膜を使用すること、に関する。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の加湿用膜を構成するフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体のほか、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ブロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。これら単独、あるいはこれらの重合体の混合物を用いることもできる。中でも、少なくとも98wt%がフッ化ビニリデン単位からなる重合体は、耐熱性が高いため、比較的高温の熱水及びガス体と接触させることができるので、特に好ましい。

【0009】本発明における多孔膜の平均流量細孔径は、0.1~1 $\mu$ mの範囲にある。平均流量細孔径が0.1 $\mu$ m未満の場合では、水分の透過速度が低下するため加湿性能が劣る。一方、平均流量細孔径が1 $\mu$ mを超える場合には、水が気体側に液滴として滲み出す傾向がある。好ましくは、0.1~0.7 $\mu$ m、より好ましくは0.2~0.5 $\mu$ mである。

【0010】本発明における多孔膜の最大孔径は、0.1~3 $\mu$ mの範囲にある。最大孔径が0.1 $\mu$ m未満の場合、水分の透過速度が低下するため加湿性能が劣る。最大孔径が3 $\mu$ mを超える場合には、孔が大きすぎて水が気体側に液滴として滲み出す傾向がある。好ましくは、0.15~2 $\mu$ m、より好ましくは、0.2~1 $\mu$ mである。

【0011】なお、本発明における平均流量細孔径、最大孔径とは、ASTM F316-86の記載に基づき、含浸液として、表面張力22.3 dynes/cm、at 25℃の変性エタノールを用いて測定した値である。本発明においては、最大孔径に対する平均流量細孔径の比が、1.0~3.0であることが好ましい。この比が3.0を超える場合には、気体側の膜面に液滴が滲みだす傾向が出てくる。特に好ましくは、1.0~2.0である。

【0012】また、本発明の多孔膜の空孔率は、40~90%である必要がある。空孔率が40%未満では、水分の透過経路が少なくなり加湿性能が低下する。一方、90%を越えると加湿量の制御が困難になり、かつ、操作圧力に耐え得る機械的強度が得難くなる。さらに、本発明の多孔膜の膜厚は、50~1000 $\mu$ mの範囲にある。50 $\mu$ m未満では、膜の機械的強度が充分でなく、1000 $\mu$ mを越えると加湿性能が低下する。好ましくは70~500 $\mu$ mであり、100~300 $\mu$ mが特に好ましい。

【0013】従来のテトラフルオロエチレン樹脂を用いた方法では、多孔膜中を水蒸気が拡散することによって気体を加湿し、該多孔膜の孔径を特定の範囲内に設定することによって、膜内部への液状の水が浸入することを抑制して水の気体側への滲み出しを防止していた。この方法では、加湿を水蒸気の拡散にのみ依存するために加湿性能が不十分であったと考えられる。

【0014】これに対して本発明では、フッ化ビニリデン系樹脂から構成された特定の孔構造の多孔膜を用いることによって、水の滲み出しの抑制と加湿性能の向上を可能にしている。即ち、本発明においては、テトラフルオロエチレン樹脂に比べて水との親和性が高い性質を有するフッ化ビニリデン系樹脂で多孔膜を構成し、特定の孔構造に制御している。これによって、その表面張力に基づく保持力により、膜内部の孔に水が浸入した状態でも気体側に水が滲み出てくることを抑制でき、かつ、水蒸気の拡散のみに依存することなく水分の透過が可能に

なるため、優れた加湿性能を発現しているものと推定される。

【0015】本発明において、膜の形態は中空糸膜状や平膜状等任意の形態をとり得るが、膜モジュールとした場合に単位体積当たりの膜面積が大きいため、中空糸膜状であることが特に好ましい。中空糸膜状である場合、その内径は、0.3~5mmであることが好ましく、0.5~4mmであることが特に好ましい。0.3mm未満では、中空糸内部を流れる流体に圧力損失が生じるため操作圧力が著しく上昇し、それに対応するために加湿器が大型化する。また、5mmを超えると膜モジュールとした時に単位体積当たりの膜面積が低下するため、加湿性能が低くなる。

【0016】本発明の多孔膜は、例えば、フッ化ビニリデン系樹脂と有機液体及び無機粉体を混合した後、溶融成形し、次いでかかる成形物より有機液体及び無機粉体を抽出する方法において、該有機液体及び無機粉体の種類やその配合比を調整することによって得ることができる。無機粉体としては、平均一次粒子径が0.005~0.5 $\mu$ m、比表面積50~300m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、粉体が完全に濡れているメタノールの容積% (MW値) が40%以上である疎水性シリカを用いることが特に好ましい。また、有機液体としては、溶解パラメータ (SP値) が8.5~9.5の範囲にある有機液体を用いることが特に好ましい。さらに配合組成としては、フッ化ビニリデン系樹脂が、25~45容量%、有機液体が、45~70容量%、及び無機粉体が、10~20容量%の範囲に適宜調整することによって、本願の平均孔径及び最大孔径の特徴を有する多孔膜を得ることができる。

【0017】また、多孔膜を加湿器に組み込む場合には、膜モジュールの形にして使用することによって、単位体積当たりの膜面積を増やし、充分な加湿性能を引き出すことができる。例えば、図1に中空糸状膜のモジュール例を示すが、多数の中空糸膜を束ねた膜束5をハウジング6内に入れ、膜束5の両端が仕切り板1および2の外側に開口するようにして封止し、ハウジング6には少なくとも2ヶ所の開口部3と4を設ける。中空糸内部に気体を流し、ハウジングの一方の開口部3から他方の開口部4に水を流すことによって、中空糸膜を介して気体を加湿することが可能になる。膜モジュールの形態は、特に限定されず、公知の形態をとることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本例に示される諸物性は、次の測定方法によった。

1. 重量平均分子量 (Mw)

GPCによるポリスチレン換算分子量

GPC測定装置：東洋ソーダ製 LS-8000、カラム：GMHXL、溶媒：DMF、カラム温度：40℃。

## 2. 組成比 (容量%)

各組成の添加重量を真比重によって除した値から算出した。

## 3. 空孔率

$$\text{空孔率 (\%)} = (\text{空孔容積} / \text{多孔膜容積}) \times 100$$

ここで、空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量

4. 比表面積 ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )

BET吸着法により測定。

5. 平均流量細孔径 ( $\mu\text{m}$ ) (ハーフドライ法)

ASTM F316-86により測定。

6. 最大孔径 ( $\mu\text{m}$ ) (バブルポイント法)

ASTM F316-86により測定。

7. 破断伸度 ( $\text{kg} / \text{cm}^2$ ) 破断強度 (%)

インストロン型引っ張り試験機により、ASTM D882に準じて測定 (歪速度2.0 ( $\text{mm} / \text{mm} \cdot \text{min}$ ))

## 8. 溶解パラメータ (SP値)

次式のより算出 (Smallの式)。

$$\text{SP値} = d \Sigma G / M$$

d: 比重、G: モル索引定数

## 9. 粉体が完全に濡れるメタノールの容量% (MW値)

シリカ0.2gをビーカーに採取し、純水50mlを加える。電磁攪拌しながら液面下へメタノールを加え、液面上にシリカが認められなかった点を終点とし、要したメタノール量から次式を算出する。

$$[\text{0019}] \text{MW値} = \{X / (50 + X)\} \times 100$$

X: メタノール使用量 (ml)

「メタノールの容量%」という値は、「要したメタノール量 (ml)」の「純水50mlと要したメタノール量 (ml)の和」に対する割合である。

## 【0020】

【実施例1】加湿用膜は次の製法によって製造した。MW値50%平均一次粒子径16nm、比表面積110  $\text{m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ (アエロジルR-972 (商品名)) 14.2容量%、フタル酸ジエチルヘキシル (SP値: 8.9) 48.5容量%、フタル酸ジブチル (SP値: 9.4) 4.4容量%をヘンシェルミキサーで混合し、これにMw=242,000のフッ化ビニリデンホモポリマー (呉羽化学工業KFポリマー#1000 (商品名)) 32.4容量%を添加し、再度ヘンシェルミキサーで混合した。

【0021】該混合物を30mmφ二軸押し出し機で混合し、ペレットにした。このペレットを30mmφ二軸押し出し機に中空糸状紡口を取り付けた中空糸製造装置にて中空糸状に成形した。成形された中空糸状物を1.1.1.、トリクロロエタン中に1時間浸漬して、フタル酸ジエチルヘキシル及びフタル酸ジブチルを抽出した後、乾燥させた。

【0022】次いで、50%エチルアルコール水溶液に30分間浸漬し、更に水中に移して30分浸漬して、中

中空糸状物を親水化した。更に70℃、20%苛性ソーダ水溶液中に1時間浸漬して疎水性シリカを抽出した後、水洗し、乾燥した。得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、平均流量細孔径: 0.4  $\mu\text{m}$ 、最大孔径: 0.7  $\mu\text{m}$ 、最大孔径に対する平均流量細孔径の比が1.75であり、外径2.00mm、内径1.10mmで空孔率66.0%であった。

【0023】該多孔膜を用いて図1に示すモジュールを構成した。膜モジュール内での有効糸長は、約60cmであり、膜面積が内径基準で0.2  $\text{m}^2$  になるように糸本数を設定した。該モジュールの中空糸膜内部に70℃の乾燥空気を10  $\text{m} / \text{sec}$ の流速で流し、中空糸膜外側から空気の流れと逆方向に70℃温水を流した。この時の入り口及び出口での空気中水分量を測定して、その差分から加湿量を求めた。

【0024】その結果、加湿量は150  $\text{g} / \text{min} \cdot \text{m}^2$ であった。また、この時に膜外表面側からの水圧は、0.2  $\text{kg} / \text{cm}^2$  かかっていたが、膜内表面に水滴のしみだしはなかった。

## 20 【0025】

【実施例2】フッ化ビニリデンホモポリマー32.2容量%、疎水性シリカ14.3容量%、フタル酸ジエチルヘキシル44.5容量%、フタル酸ジブチル9.0容量%と混合割合を変えた以外は、実施例1と同様の方法でポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、平均流量細孔径: 0.2  $\mu\text{m}$ 、最大孔径: 0.4  $\mu\text{m}$ 、最大孔径に対する平均流量細孔径の比が2.0であり、中空糸膜内径: 0.7mm、中空糸膜外径: 1.2mm、膜厚: 0.25mm、空孔率が70%であった。

【0026】次いで、実施例1と同様にして膜モジュールを構成し、加湿量を測定した。その結果、加湿量は100  $\text{g} / \text{min} \cdot \text{m}^2$ であった。また、この時に膜外表面側からの水圧は、0.3  $\text{kg} / \text{cm}^2$  かかっていたが、膜内表面に水滴のしみだしはなかった。

## 【0027】

【実施例3】フッ化ビニリデンポリマー32.5容量%、疎水性シリカ14.3容量%、フタル酸ジエチルヘキシル45容量%、フタル酸ジブチル8.2容量%と混合割合を変えた以外は、実施例1と同様の方法によりポリフッ化ビニリデン多孔膜を得た。得られたポリフッ化ビニリデン多孔膜の性能は、平均流量細孔径: 0.3  $\mu\text{m}$ 、最大孔径: 0.54  $\mu\text{m}$ 、最大孔径に対する平均流量細孔径の比が1.8であり、中空糸膜内径: 2.5mm、中空糸膜外径: 4.0mm、膜厚: 0.75  $\mu\text{m}$ 、空孔率が70%であった。

【0028】次いで、実施例1と同様にして膜モジュールを構成し、加湿量を測定した。その結果、加湿量は70  $\text{g} / \text{min} \cdot \text{m}^2$ であった。また、この時に膜外表面側からの水圧は、0.3  $\text{kg} / \text{cm}^2$  かかっていたが、

膜内表面に水滴の滲みだしはなかった。

【0029】

【比較例1】テトラフルオロエチレン樹脂から構成された中空糸膜状の多孔膜を用い、実施例1と同様な図1に示す膜モジュールを構成した。該多孔膜は、平均流量細孔径が $0.4\mu\text{m}$ 、最大孔径が $1.4\mu\text{m}$ 、最大孔径に対する平均流量細孔径の比が3.5であり、糸内径が $0.7\text{mm}$ 、糸外径が $1.2\text{mm}$ 、膜厚が $0.25\text{mm}$ 、空孔率が70%であった。

【0030】加湿量を測定した結果、加湿量は $25\text{g}/\text{min}\cdot\text{m}^2$ であった。また、この時に膜外表面側からの水圧が、 $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$  10 にかかっていたが、膜内表面に水滴の滲みだしはなかった。

【0031】

【比較例2】フッ化ビニリデンホモポリマー（呉羽化学工業KFポリマー#1000（商品名））を用い、平均流量細孔径が $1.0\mu\text{m}$ 、最大孔径が $4.0\mu\text{m}$ 、最大孔径に対する平均流量細孔径の比が4.0であり、中空糸膜内径： $0.7\text{mm}$ 、中空糸膜外径： $1.5\text{mm}$ 、膜厚が $0.4\text{mm}$ 、空孔率：85%である中空糸状多孔膜 20 を得た。

\*【0032】該多孔膜を用いた他は実施例1と同様な膜モジュールを構成した。次いで、実施例1と同様にして加湿量の測定を行うために膜外表面側からの水圧をかけた瞬間、膜内表面に水滴の滲みだしがあった。したがって、適切な加湿もできなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明の加湿用膜は、気体側に水が液滴として滲み出すことがなく、かつ、加湿性能に優れている。したがって、加湿装置を小型化することができ、特に、固体高分子型燃料電池用の加湿器等、小型化が望まれる加湿器用途において好適に使用し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜を実用的なモジュールの形態とした場合の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 仕切板
- 2 仕切板
- 3 開口部
- 4 開口部
- 5 ポリフッ化ビニリデン製中空糸膜束
- 6 ハウジング

【図1】

